

⑩ 特許出願公開

⑨ 公開特許公報 (A) 昭63-78761

④Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑤公開 昭和63年(1988)4月8日

B 41 J 3/20	1 1 1	F-7810-2C	審査請求 有 発明の数 1 (全4頁)
H 01 C 7/00		W-8525-5E	
		7303-5E	
H 01 L 17/20		6708-5F	

H 01 L 21/314

④発明の名称 サーマルヘッド作成方法

特 願 昭62-229383

出 願 昭56(1981)9月7日

④特 願 昭56-140653の分割

◎ 著 明 者 山 崎 舜 平 東京都世田谷区北島山7丁目21番2号 株式会社半導体エ
ネルギー研究所内

④出 願 人 株式会社半導体エネルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地

1. 発明の名称

サーマルヘッド作成方法

2. 特許請求の範囲

1. 基板の上に発熱体層が形成された被形成面上に炭素を含有する気体を含む反応性気体をプラズマ気相法により、分解または活性化せしめ前記発熱体層の上面又は側面を含む被形成面上に炭素被膜又は炭素を主成分とする被膜からなる耐腐蝕膜を形成することを特徴としたサーマルヘッド作製方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱伝記録用サーマルヘッドに関するもので、特に耐摩耗層を熱伝導率が固体中で最大であり、しかも耐摩耗性を有する炭素または炭素を主成分とする材料により設けることを目的としている。

本発明は発熱体層を非晶質（アモルファス以下 \$S\$ という）または \$5 \sim 20\$ 人の大きさの微結晶性を有する半非晶質（セミアモルファス以下 \$SAS\$ という）の如きガラス気相法による \$100 \sim 450^\circ \text{C}\$ 好

ましくは200～350℃の低温で形成する珪素または炭素を主成分とする材料により設けることを目的としている。

本発明はかかる耐摩耗層または発熱層がプラズマ気相法すなわち $0.01 \sim 10$ torrの減圧下に直接露置被 $500\text{kHz} \sim 50\text{MHz}$)またはマイクロ波(例えば 2.45GHz)の周波数の電磁エネルギーを加えてまたはアーク放電を発生させてプラズマ化し、かかる電磁エネルギーにより気化した反応性気体例えばエチレン、プロペン等の炭化水素ガスを活性化し、分解せしめることにより、ASまたはSASの絶縁性の炭素または炭素中に水素、塩素が30モル％以下に含有した炭素を主成分とする液膜を形成せんとするものである。

本発明はかかるプラズマ気相法により形成した炭素はそのエネルギーバンドが2.3eV以上代表的には3eVを有する絶縁体でありかつその熱伝導率は2.5以上代表的には5.0(W/cm deg)とグライマソンの8.60(W/cm deg)に近いかわめてすぐれた高い値を有する。

さらにビッカース硬度4500kg/cm²以上代表的には6500kg/cm²というダイヤモンド程度の硬さを有するきわめてすぐれた特性を見出しかかる特性をターマルヘッドに適用してすぐれた耐摩耗性、燃熱高速応答性を有せしめたものである。

さらに本発明はかかるASまたはSASの450℃以下で作られた炭素中にIII価またはIV価の不純物であるホウ素またはリンを0.1～3モル%の濃度に添加すると、 $10^{-4} \sim 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ の電気伝導度を有せしめることができる。そのためこの場合は発熱素子として用い、さらにその機械的性質により耐摩耗層を必ずしも形成させる必要がない等の特性を有せしめることができるという他の特徴を有する。

本発明はさらに耐摩耗層を減圧状態のプラズマ気相法に用いるため、発熱層の側部に対しても上面と同様の厚さで保護することができる。そのためこれまでスパッタ法、常圧気相法等で作られた場合、この側面をおおうために結果として耐摩耗層を上面の厚さ2μm以上(側面の厚さ0.2μm

以上)を必要とした。しかし本発明においては上面も側面もほぼ同じ厚さに形成可能なため、その厚さは0.1～0.3μmあれば十分であり、結果として厚さが約1/10になったため、さらに燃熱の応答速度を向上させることができるようになった。

本発明において反応性気体は炭化水素例えばアセチレン(C_2H_2)、メタン系炭化水素($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)等の気体または珪素を一部に含んだ場合はテトラメチルシラン($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$)、テトラエチルシラン($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Si}$)等を用いてもよい。前者にあっては炭素に水素が30モル%以下特にSASとすると0.01～5モル%と低く存在しつつも炭素同志の共有結合が強くダイヤモンドと類似の物性を有していた。また後者にあっては水素が0.01～20モル%を含み、さらに珪素を炭素の1/3～1/4含むいわゆる炭素過剰の炭化珪素であり、主成分を炭素としている絶縁性材料(光学的エネルギーバンド巾 $E_g > 2.3\text{eV}$ 代表的には3.0eV)であった。

以下に図面に従って実施例を示す。

実施例1

第1図は本発明に用いられたターマルヘッドブリッジのたて断面図を示す。第1図(B)は、第1図(A)のA-A'の断面図を示す。(C)はB-B'の断面図を示す。

図面において基板特にセラミック基板上にグレイズされたガラス層(2)、発熱体層(4)、電極(4)、耐摩耗層(5)が積層して設けられている。また第1図(C)に示す如く、燃熱抵抗がこすられる部分は発熱層(4)上に設けて耐摩耗層(5)が設けられている。

本発明はこの耐摩耗層(5)を炭素または炭素を主成分とした材料とし、この材料をプラズマ気相法により形成するため、第1図(B)、(C)に示す如く、発熱体層の側部の厚さが発熱体層上の厚さを概略一致させることができるという特徴を有する。

これは減圧下(0.01～10torr)であり、反応性気体の平均自由行程が長くなり気相法を行うに際しても側面へのまわりこみが大きいのである。加えてプラズマ化し反応性気体同志に大きな運動

エネルギーを与えて互いに衝突させ、四方八方への飛翔を促していることにある。

耐摩耗層に関しては、以下の如くにして作製した。すなわち被形成面を有する基板を反応容器内に封入しこの反応容器を 10^{-3}torr までに真空引きをするとともに、この基板を加熱炉により100～450℃好ましくは200～350℃例えば300℃に加熱した。この後この雰囲気中に水素ヘリウムを導入し、 $10^{-2} \sim 10\text{torr}$ にした後誘導方式または容量結合方式により電磁エネルギーを加えた。例えば加える、電磁エネルギーの周波数は13.56MHz、出力は50～500Wとし、その実質的な電極間隔は15～150cmとながくした。それはプラズマ化した時の反応性気体である炭素はきわめて安定な材料であるため各元素または炭素が会合した会合分子に対し高いエネルギーを与え炭素同志互いに共有結合をさせるためである。形成された被膜に関して出力が50～150Wを加えた時はASが250～500Wを加えた時はSASが、その中間ではそれらが混合した構造が電子顕微鏡では観察された。

さらにこのプラズマ化した雰囲気に対し、炭化物気体例えばメチタンまたはプロパンを導入した。するとこの反応性気体が脱水素化し、炭素の結合が互いに共有結合し合って、被形成面に炭素被膜を形成させることができた。

基板の温度が100～200℃にては、硬度が若干低く、また基板への密着性が必ずしも好ましいものではなかったが、200℃以上特に250～350℃においては、きわめて安定な強い被形成面への密着性を有していた。

加熱処理は450℃以上にすると、基板との熱膨張係数の差によりストレスが内在してしまい問題があり、250～450℃で形成された被膜が理想的な耐摩耗材料であった。

出発物質をTMS($(\text{CH}_3)_3\text{Si}$)、TES($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Si}$)を用いると、形成された被膜には炭素が15～30原子%含まれる炭素を主成分とする被膜であった。これでも炭素のみと同様の硬度があった。熱伝導度は炭素のみが5 W/cm²degであったが2～3 W/cm²degと少なかった。

形成させた。高周波エネルギーは13.56MHzを10～50 Wとして、45、または50～200 WとしてSASを形成させた。直線の不純物は例えばホウ素B、H、を用いて、またV線の不純物は例えばリンをPH₃を用いて前記した比の如く微量なドーパまたはノンドーパをして用いた。形成された被膜中に水素が20モル%以下に含有したが発熱させることによりそれらは外部に放出されてしまった。

また炭素においては、実施例1と同様のアセチレンを用いた。ここにB、H、/C、H、=0.01～3%、PH₃/C、H、=0.01～3%として形成させた。その結果電気伝導度は $10^{-10} \sim 10^{-12} (\Omega \text{cm})^{-1}$ が得られた。以上の説明より明らかな如く、本発明はその基本思想としてプラズマ気相法を用いるため、基板温度が100～450℃で代表的には250～400℃特に300℃という従来の被膜形成方法で考えるならば低い温度で可能である。特に500℃以下であることは基板材料としてガラスを用いる時その熱膨張の差に対しきわめてこれを少なくし、従来の高温処理による基板のそり等の大きな欠点を防ぐこ

以上の如くにして形成された炭素被膜は0.05～0.2 μmの厚さすなわち従来の1/5～1/10の薄さであっても10⁴時間の使用に耐える耐摩耗性を有していた。

実施例2

この実施例は実施例1と同様の硬度のサーマルヘッドを実施例1と同様のプラズマ気相法を用いて発熱体層を形成させた場合である。

その製造は実施例1と同様の条件のプラズマ気相法とした。しかし形成される被膜が導電性(低抵抗性)または半導体性であることを必要とするため、形成された被膜はⅢ価またはV価の不純物例えばホウ素またはリンを添加例えば不純物気体/炭化物気体=0.01%以下に添加したASまたはSASの炭素被膜またはかかる不純物を不純物気体/炭化物気体=0.01～3%に添加した低抵抗性または半導体性の炭素を主成分とする被膜を形成せしめた。

すなわち前者の炭素被膜に関しては、出発物質をシラン(SiH_4 , n≥1)、四フッ化炭素を用い、同様の100～450℃例えば200～350℃にて

とができた。そのためこれまでのサーマルプリンタの発熱部が1mmあたり5本しか作れなかったが、これを24本にまで高めることができるようになった。

以上の説明より明らかな如く、本発明はそのエネルギーバンド中2.0eV以上代表的には2.5～3eVを有する絶縁性の透光性炭素を耐摩耗性材料として用いたこと、さらに炭素または炭素を主成分とする低抵抗または半導体が発熱体層として用いたことを特徴としている。そのために本発明はプラズマ気相法によりその一方または双方を形成せしめ、従来の気相法で形成された炭素よりも300～500℃でも低い500℃以下の温度で作ることができ、基板材料の選定に大きな自由度を得、低価格化にきわめてすぐれた特徴を有していた。

本発明の方法により、サーマルヘッドの発熱体層上面と側面の厚さをほぼ同じ厚さに形成できるため従来の方法のようにその厚さの1/2程度の厚さを必要量以上にすると、逆に厚く形成される部分は10倍も厚くなるということがない。

特開昭63-78761(4)

また、上面と側面をおおった場合、基板と発熱体層の密着力を高めるという効果を持つ。

本発明はプラズマ気相法を主として記した。しかしかかる耐摩耗性が得られる限りにおいてイオンプレーティングその他のプラズマまたはレーザ等の電磁エネルギー、光エネルギーを用いてもよい。

本発明の実施例においての第1図の構造はその一例を示したもので、発熱体層を単結晶としてトランジスタ構造であってもよく、その他シリコンメサ構造、ブレナー構造等に用いることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のサーマルプリンタのたて断面図を示す。

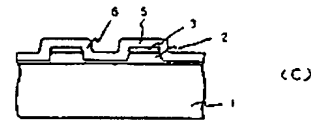
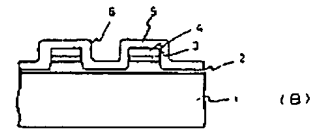
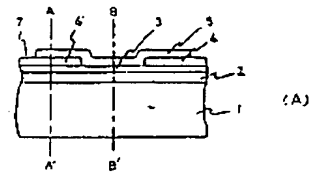


図1

特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山 崎 舜 平